

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до самостійної роботи студентів за темою
«ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА»

Харків 2019

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до самостійної роботи студентів за темою
«ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА»
для студентів хімічних спеціальностей денної та заочної форм
навчання

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол №1 від 30.01.18.

Харків
НТУ «ХПІ»
2019

Методичні вказівки до самостійної роботи студентів за темою «Хімічна термодинаміка» для студентів хімічних спеціальностей денної та заочної форм навчання / уклад. Волобуєв М.М., Ярошок Т.П., Проскуріна В.О. – Харків : НТУ «ХП», 2019. – 38 с.

Укладачі: М.М. Волобуєв
Т.П. Ярошок
В.О. Проскуріна

Рецензент доц. О.П. Поспелов

Кафедра загальної та неорганічної хімії

Вступ

Термодинаміка – розділ природничих наук, у якому вивчають найбільш загальні властивості систем. Ці системи складаються з великої кількості складових частинок – атомів, молекул, іонів тощо – і для опису подібних систем можна використовувати два підходи.

1. *Мікроскопічний* підхід ґрунтується на властивостях окремих частинок. У курсі загальної хімії від розгляду властивостей атомів переходять до розгляду хімічного зв'язку і будови молекул. Наступним кроком є розгляд комплексних сполук, що складаються з відносно великої кількості іонів та молекул. У органічній хімії багато властивостей сполук пояснюють через поняття про функціональну групу, а у хімії високомолекулярних сполук використовують поняття «макромолекула» чи «полімер». Можна було б очікувати, що подальше узагальнення дозволить описати властивості будь-якої речовини через властивості її складових частинок. Іноді такі очікування підтверджуються (наприклад в описі спектрів), але у більшості випадків встановити математичний зв'язок між властивостями окремих молекул та властивостями речовини не вдається.

2. *Макроскопічний* підхід спирається на статистичний аналіз, коли при описі використовують властивості великої кількості однакових частинок (статистичного ансамблю), але властивості окремих частинок не беруть до уваги. Перевагою цього підходу є незалежність одержаного результату від природи частинок. Тобто при використанні саме макроскопічного підходу можна робити найбільш узагальнені висновки.

Саме макроскопічний підхід використовує термодинаміка і тому її висновки часто мають більш широке застосування, аніж системи, для яких ці висновки робились.

Серед питань, які вирішує термодинаміка, можна виділити два найважливіших для курсу загальної та неорганічної хімії.

1. Чи може певний процес (хімічна реакція) за даних умов відбуватися довільно? Відповідь на це питання є дуже важливою як для

фундаментальної науки, так і для технології. По-перше, при записі рівнянь хімічних реакцій існує домовленість, що ліворуч від знака рівності записують вихідні речовини, а праворуч – продукти реакції. Місце речовин у рівнянні (зліва чи праворуч від знака рівності) повинно визначатися саме відповіддю на поставлене вище питання. По-друге, для проведення реакцій у технології намагаються створити найбільш оптимальні умови. Які саме – можна визначити у процесі пошуку відповіді на ключове питання.

2. Які зміни (у першу чергу – енергетичні) супроводжують перебіг процесу? Частіше за все відповідь на це питання дозволяє визначити тепловий баланс реакції, а саме: кількість теплоти, що виділяється (поглинається) при перебігу реакції за участю певної кількості речовини.

Для одержання відповідей на два вказаних питання без проведення експерименту треба використовувати специфічний апарат термодинаміки. Знайомство з цим апаратом почнемо у наступному розділі з основних визначень.

1. Основні визначення

Термодинаміка вивчає різноманітні *системи*. Під системою розуміють сукупність речовин, що взаємодіють між собою та певним чином (реально чи подумки) виділені для розгляду. Складність системи визначається поставленим завданням: прості закономірності можна вивчати на прикладі примітивних систем, тоді як вивчення деяких явищ (наприклад – адсорбція) потребує суттєвого ускладнення систем. Складність системи можна підвищувати поступово. Так, загальні властивості розчинів можна описувати через систему «розчин», яка складається з розчинника та розчиненої речовини. За допомогою такого підходу можна, зокрема, ввести загальне поняття про склад розчину. Для опису явищ у розчинах електролітів можна обрати іншу систему і подати її як сукупність іонів різного знака, що взаємодіють між собою у середовищі розчинника.

Важливим є також поняття про фазу. *Фаза* – частина системи з однаковим складом і властивостями, яка відділена від інших частин системи поверхнями поділу. Систему називають гомогенною (однорідною), якщо вона складається лише з однієї фази і гетерогенною у випадку, коли фаз більше однієї. Прикладом гомогенної системи є істинні розчини, в яких частинки розчиненої сполуки рівномірно розподілені у розчиннику. У гетерогенних системах певні частинки краще

взаємодіють між собою, ніж з іншими і це приводить до утворення неоднорідних систем (рис. 1.1)



вода



олія



олія у воді

Рисунок 1.1 – Утворення гетерогенної системи олії у воді

1.1. Стан системи

Опис системи у термодинаміці здійснюють шляхом опису її стану за допомогою певних фізико-хімічних величин. Ці величини називають термодинамічними параметрами або параметрами стану. *Термодинамічними параметрами* є температура T , об'єм V і тиск P , а також багато інших параметрів. Важливою властивістю параметрів стану є те, що вони не залежать від шляху переходу системи в даний стан. Наприклад значення температури $T = 298$ К не містить інформації про те, чи була система нагріта до цієї температури, чи її охолоджували. Звернемо увагу на те, що поняття «температура» не можна використовувати для характеристики окремої молекули в системі. Температура є макроскопічним параметром та описує стан великої кількості молекул, їх загальну усереднену поведінку, а не поведінку окремих молекул.

Важливою характеристикою стану системи є його *рівноважність*. Рівноважним називають такий стан системи, для якого виконуються дві вимоги.

1. Усі параметри системи залишаються незмінними у часі, за відсутності зовнішнього втручання.

2. Невеликий (строго кажучи – нескінченно малий) зовнішній вплив лише незначно відхиляє стан системи від початкового. При усуненні цього впливу система повертається до свого початкового стану, тобто всі її параметри набувають вихідних значень.

Якщо для системи виконується лише перша вимога, то стан називають псевдорівноважним (схожим на рівноважний). Так, суміш газоподібних O_2 і H_2 може залишатися без будь-яких змін протягом тривалого часу (умова 1 виконана). Але якщо через цю систему пропустити іскру, вона зазнає незворотних змін (реакція $O_2 + 2H_2 = 2H_2O$)

і після зникнення іскри до вихідного стану вже не повернеться. Стан рівноваги відомий не лише у хімії; на рис. 1.2 наведено приклад з механіки.

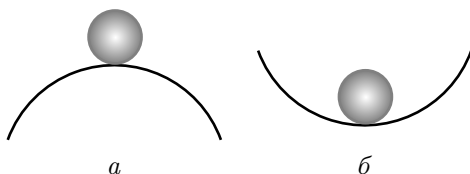


Рисунок 1.2 – Визначення рівноважного стану системи: *a* – псевдорівноважний, *б* – рівноважний

Термодинамічні системи класифікують також за ступенем відокремленості від навколишнього середовища. Система може бути:

- *ізолюваною*, якщо вона не обмінюється із зовнішнім середовищем ані масою, ані енергією;
- *закритою*, коли можливий обмін енергією, але не масою (наприклад, реакція без виділення газу);
- *відкритою* у випадку, якщо можливий обмін як масою, так і енергією.

У хімічній лабораторії чи на виробництві найчастіше зустрічаються відкриті та закриті системи; ізолювані ж системи зустрічаються вкрай рідко.

1.2. Процеси у системі

Стан системи змінюється внаслідок перебігу *процесу* (лат. *processus* – хід, просунення). Ознакою процесу є зміна термодинамічних параметрів системи. Визначення зміни термодинамічних параметрів під час перебігу процесу – одне з ключових питань для термодинаміки (див. стор. 4). Зазначимо, що хімічні реакції є лише окремим випадком процесів, і термодинаміка розглядає їх так само, як і фізичні процеси плавлення, переміщення у просторі тощо.

Процес можна описати за допомогою різних характеристик. По-перше, можна вказати зміну термодинамічного параметра системи після перебігу процесу. Запис $\Delta T = 10 \text{ K}$ означає, що система брала участь у деякому процесі, внаслідок чого її температура збільшилася на 10 K. Отже, символ Δ вказує на різницю значень певного параметра у кінцевому (2) та початковому (1) стані: $\Delta T = T_2 - T_1$. Як було вказано, значення параметрів стану не залежать від шляху переходу в цей стан

(тобто – від процесу), тому і зміна цих параметрів не залежить від способу проведення процесу.

Але існують принципово інші характеристики процесу, які залежать (у загальному випадку) від способу його проведення. Це теплота Q , що виділяється або поглинається системою і робота A . Обидві ці фізичні величини є формами енергії та вимірюються у джоулях. Чим же відрізняється теплота від роботи? Зрозуміти різницю між теплотою і роботою можна на мікроскопічному рівні опису системи. *Робота* – форма енергії, пов'язана з *упорядкованим* переміщенням частинок системи у зовнішньому полі сил. Робота, наприклад, електричного струму полягає у спрямованому переміщенні зарядів від точки з більшим електричним потенціалом до точки з меншим потенціалом. *Теплота* – форма енергії, що відповідає *хаотичному руху* частинок системи. Якщо система отримала певну кількість теплоти, усі її частинки починають рухатись інтенсивніше, але не спрямовано, а хаотично! Різниця між роботою та теплотою є фундаментальною. Один з висновків термодинаміки (що виходить за межі курсу загальної хімії) стверджує, що робота може бути повністю перетворена у теплоту, тоді як теплота ніколи не може бути повністю перетворена у роботу.

Зміни, що мають місце у системі, приводять до зміни її параметрів. Параметри стану не залежать від способу переходу системи в цей стан, тому і зміна цих параметрів (наприклад – ΔU) не залежить від способу проведення процесу, а визначається лише початковим (реагенти) та кінцевим станом (продукти реакції). Таким чином, за допомогою величин типу ΔU можна характеризувати процеси і певним чином порівнювати їх між собою.

2. Закони термодинаміки

Завдяки використанню макроскопічного опису систем термодинаміка дозволяє сформулювати найбільш фундаментальні та узагальнені закони. Глибоке розуміння суті законів термодинаміки суттєво полегшує опанування курсу загальної та неорганічної хімії. Деякі поняття та закони термодинаміки використовують в інших галузях знань, зокрема у математиці, теорії інформації та соціології.

2.1. Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки – це фундаментальний закон природи. Сьогодні добре відомо, що енергія не з'являється та не зникає нізвідки: енергія лише змінює форму свого існування. У *першому законі термодинаміки* це загальне твердження конкретизують наступ-

ним чином. Зміна внутрішньої енергії системи відбувається за рахунок виділення або поглинання теплоти та здійснення роботи:

$$\Delta U = Q - A,$$

де Q – кількість теплоти, що передана системі; A – робота системи проти зовнішніх сил, наприклад робота розширення газу. Пригадаємо, що *внутрішня енергія системи* U – це сума енергій теплового руху молекул, внутрішньомолекулярної енергії та енергії міжмолекулярної взаємодії без урахування потенціальної та кінетичної енергії системи як цілого. Тобто три форми енергії можуть взаємно перетворюватись під час перебігу процесів. Неможливо визначити абсолютне значення внутрішньої енергії, тому визначають тільки значення ΔU при переході системи з одного стану в інший.

Процеси у термодинаміці класифікують за ознакою незмінності одного (чи декількох) термодинамічних параметрів у процесі перебігу процесу. За цією ознакою процес може бути:

- *ізотермічним*, якщо незмінною є температура;
- *ізобарним* у випадку незмінності тиску;
- *ізохорним*, коли не змінюється об'єм системи.

Можна ще назвати *адіабатичний* процес, у ході перебігу якого не відбувається передачі теплоти, але такі процеси у хімії майже не зустрічаються. Тип процесу, а саме – незмінний параметр, вказують нижнім індексом. Наприклад, Q_p і Q_V відповідають теплоті ізобарного ($p = \text{const}$) та ізохорного ($V = \text{const}$) процесів.

Хімічні процеси зазвичай відбуваються таким чином, що будь-які форми роботи системи (електрична, механічна тощо) відсутні. За умови сталого об'єму ($\Delta V = 0$) відсутня також і робота розширення газу. Отже, при сталому об'ємі перший закон термодинаміки набуває такого вигляду:

$$\Delta U = Q_V.$$

При сталому тиску роботу розширення можна записати у вигляді

$$A = p\Delta V.$$

З урахуванням цієї особливості вираз першого закону термодинаміки буде таким:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

Для зручності використання останнього рівняння вводять нову функцію стану – *ентальпію* H . За визначенням $H = U + pV$ і тому

аналітичний вираз першого закону термодинаміки виглядає так:

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Тобто, як і у випадку внутрішньої енергії, визначають тільки ΔH при переході системи з одного стану в інший.

Отже, у двох практично значущих для хімії випадках перший закон термодинаміки набуває простого вигляду:

$$Q_p = \Delta H, \quad Q_V = \Delta U.$$

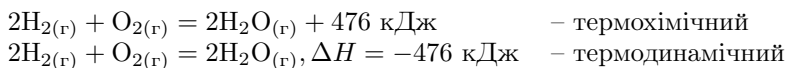
У чому полягає зміст цих двох рівнянь? Як було зазначено (стор. 7), кількість теплоти процесу залежить у загальному випадку від способу його проведення. Отримані рівняння вказують, що кількість теплоти у випадку ізобарного чи ізохорного процесу не залежить від способу його проведення, а залежить лише від початкового та кінцевого станів системи. Це впливає з наявності у правій частині рівнянь змін функцій стану (H , U), які не залежать від способу проведення процесу.

За допомогою значень ΔH і ΔU можна охарактеризувати процес у цілому без врахування механізму чи швидкості його перебігу. Для цього використовують термодинамічні або термохімічні рівняння реакцій, які мають дві особливості.

1. У рівнянні обов'язково вказують агрегатний стан речовин: кристалічний к, рідкий р чи газоподібний г.

2. Додають інформацію про кількість теплоти процесу. Термохімічні рівняння містять у правій частині додатковий доданок із знаком «+», якщо теплота виділяється або зі знаком «-», якщо теплота поглинається. *Термодинамічні рівняння* містять безпосередньо значення ΔH : $\Delta H < 0$ у процесах з виділенням теплоти і $\Delta H > 0$ у процесах з її поглинанням.

Рівняння реакції одержання води з простих речовин записують у одному з двох виглядів – термохімічному чи термодинамічному:



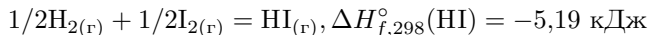
Обидва записи означають одне й те ж саме: при взаємодії 2 моль газоподібного водню з 1 молем газоподібного кисню за умови утворення 2 моль газоподібної (не рідкої!) води виділяється 476 кДж теплоти за умови перебігу процесу при сталому тиску. Термохімічний вигляд запису рівнянь зустрічається переважно у старих підручниках та

довідниках з технології, тому далі використовується виключно термодинамічний вигляд. За домовленістю значення ΔH хімічної реакції називають її тепловим ефектом, адже більшість реакцій відбувається за умови сталого тиску, а не об'єму.

Значення ΔH хімічної реакції визначає її тип:

- $\Delta H < 0$ – теплота у реакції виділяється і реакція називається *екзотермічною*;
- $\Delta H > 0$ – теплота поглинається і реакція називається *ендотермічною*.

Особливе значення для хімічної термодинаміки мають теплові ефекти реакцій утворення складних речовин з простих. Тепловий ефект реакції утворення 1 моля певної речовини з простих речовин, що стійкі за стандартних умов, називають *стандартною ентальпією утворення* речовини $\Delta H_{f,298}^\circ$. Під стандартними (не плутати з нормальними!) умовами розуміють тиск 101,1 кПа і температуру 298 К. Очевидно, що стандартні ентальпії утворення простих речовин дорівнюють нулю, якщо мова йде про стійку за стандартних умов форму речовини. Наприклад, тепловий ефект наступної реакції



є стандартною ентальпією утворення гідрогену йодиду $\Delta H_f^\circ(\text{HI})$. Слід звернути увагу на дробові коефіцієнти у рівнянні: вони з'являються через вимогу утворення 1 моля продукту. Інший набір коефіцієнтів, наприклад $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$, буде відповідати іншому тепловому ефекту і цей ефект не буде стандартною ентальпією утворення HI, а є лише тепловим ефектом реакції.

Значення $\Delta H_{f,298}^\circ$ є константами і наведені у довідниках. Хімічний зміст цієї величини можна визначити як міру стійкості сполуки: чим менше значення $\Delta H_{f,298}^\circ$, тим стійкішою є сполука.

2.2. Закон Гесса

Наслідком першого закону термодинаміки більш придатним для розрахунків є *закон Гесса*: тепловий ефект реакції не залежить від шляху переходу системи з початкового стану в кінцевий, а залежить лише від природи та стану її учасників. Проілюструвати цей закон можна такою схемою (рис. 2.1).

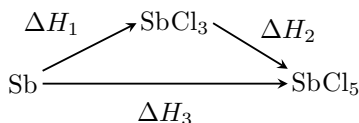
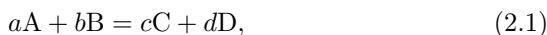


Рисунок 2.1 – Схематична ілюстрація закону Гесса

Закон Гесса вимагає, щоб для цієї схеми виконувалась рівність: $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$. Яке практичне значення має закон Гесса? З наведеної схеми слідує, що одержати SbCl_5 з Sb можна двома шляхами. По-перше, прямим окисненням Sb до SbCl_5 у надлишку хлору. По-друге, Sb можна окиснити спочатку до SbCl_3 при нестачі хлору, а далі доокиснити до SbCl_5 у надлишку хлору. Виміряти значення ΔH_3 і ΔH_2 експериментально можна доволі точно: Sb і SbCl_3 легко очищуються і вони повністю переводяться у SbCl_5 при дії надлишку хлору. Виміряти ΔH_1 експериментально неможливо, адже разом із SbCl_3 завжди утворюється домішка SbCl_5 . Закон Гесса дозволяє розрахувати величину ΔH_1 з точністю експериментально вимірянних величин ΔH_2 і ΔH_3 .

У загальному випадку для реакції між вихідними речовинами A і B , що відбувається з утворенням продуктів C і D за рівнянням $(a, b, c, d - \text{стехіометричні коефіцієнти})$



тепловий ефект реакції $\Delta H_{\text{р-ції}}$ можна визначити за формулою

$$\Delta H_{\text{р-ції}}^{\circ} = c\Delta H_f^{\circ}(C) + d\Delta H_f^{\circ}(D) - a\Delta H_f^{\circ}(A) - b\Delta H_f^{\circ}(B), \quad (2.2)$$

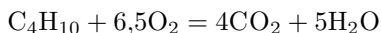
$$\text{або } \Delta H_{\text{р-ції}}^{\circ} = \sum_{\text{продукти}} n_i \Delta H_{f,i}^{\circ} - \sum_{\text{вихідні}} n_j \Delta H_{f,j}^{\circ}. \quad (2.3)$$

Тобто для реакції $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$ тепловий ефект визначають таким чином:

$$\Delta H_{\text{р-ції}} = 4\Delta H_f^{\circ}(\text{HNO}_3) - 4\Delta H_f^{\circ}(\text{NO}_2) - 2\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2).$$

Як вже було зазначено, стандартні ентальпії утворення речовин $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ є константами, що наведені у довідниках. Такі дані можна знайти в Internet, наприклад тут: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>. Тобто для будь-якої реакції можна визначити $\Delta H_{\text{р-ції}}^{\circ}$ на основі відомих довідникових значень $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ її учасників.

В органічній хімії іноді ще використовують *стандартні ентальпії згоряння* $\Delta H_{\text{зг}}^{\circ}$ – теплові ефекти реакцій згоряння сполук у кисні до стійких за стандартних умов продуктів (CO_2 , H_2O тощо). Наприклад, $\Delta H_{\text{зг}}^{\circ}$ для бутану становить $-2876,6$ кДж/моль, що відповідає опису процесу



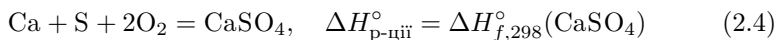
Очевидно, що ентальпії згоряння негорючих речовин типу CO_2 , N_2 тощо дорівнюють нулю, подібно до стандартних ентальпій утворення простих сполук. При використанні стандартних ентальпій згоряння замість ентальпій утворення змінюється вигляд закону Гесса: порівняно з ентальпіями утворення ентальпії згоряння мають протилежний знак. Тобто для реакції (2.1) маємо:

$$\Delta H_{\text{р-ції}} = a\Delta H_{\text{зг}}^{\circ}(\text{A}) + b\Delta H_{\text{зг}}^{\circ}(\text{B}) - c\Delta H_{\text{зг}}^{\circ}(\text{C}) - d\Delta H_{\text{зг}}^{\circ}(\text{D}), \text{ або}$$

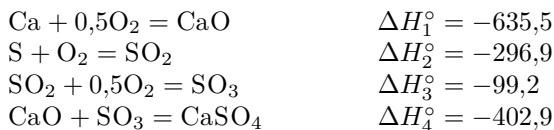
$$\Delta H_{\text{р-ції}} = \sum_{\text{вихідні}} n_i \Delta H_{\text{зг},i}^{\circ} - \sum_{\text{продукти}} n_j \Delta H_{\text{зг},j}^{\circ}$$

Ще одним напрямком використання закону Гесса, окрім розрахунків $\Delta H_{\text{р-ції}}$ через стандартні ентальпії утворення її учасників, є визначення $\Delta H_{\text{р-ції}}$ через відомі теплові ефекти інших реакцій. При цьому з системою рівнянь хімічних реакцій можна поводитися як із системою рівнянь у математиці: рівняння можна додавати між собою та множити на певне число. Ті ж самі операції проводять з тепловими ефектами відповідних реакцій і в результаті одержують невідому величину теплового ефекту шуканої реакції.

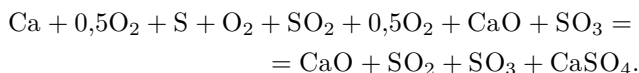
Наприклад, стандартна ентальпія утворення кальцію сульфату відповідає такому процесу:



Очевидно, що безпосередньо виміряти цей тепловий ефект неможливо, адже суміш вихідних речовин реагує з утворенням низки продуктів (CaO , CaSO_4 , CaS , SO_2 тощо). Однак значення $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CaSO}_4)$ можна розрахувати, якщо відомі теплові ефекти (кДж) таких реакцій:



Зазначимо, що теплові ефекти чотирьох наведених реакцій можна виміряти експериментально. При цьому ΔH_1 і ΔH_2 відповідають ентальпіям утворення CaO і SO_2 . Як можна скомбінувати чотири рівняння для одержання рівняння необхідної реакції (2.4)? Для цього треба додати перше, друге та четверте рівняння і відняти третє. Сума рівнянь хімічних реакцій містить у своїй лівій частині усі вихідні речовини рівнянь, а у правій частині – усі продукти. «Відняти» рівняння хімічної реакції можна шляхом додавання після помноження його на -1 : при цьому ліва та права частини рівняння міняються місцями. Отже, після описаних операцій маємо таке:



Скорочення однакових доданків у лівій та правій частині дає рівняння (2.4). Таким чином, для одержання величини $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CaSO}_4)$ треба повторити виконані над рівняннями хімічних реакцій операції для їх теплових ефектів:

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CaSO}_4) = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4$$

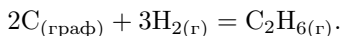
$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CaSO}_4) = -635,5 - 296,9 - 99,2 - 402,9 = -1434,5.$$

Порівняння отриманого результату ($-1434,5$) з табличним значенням $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CaSO}_4) = -1424,0$ кДж показує дуже невелику різницю у $0,7\%$ величини, що знаходиться у межах похибки вимірювання теплових ефектів.

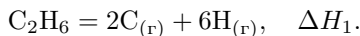
Розглянемо ще один приклад розрахунку за законом Гесса, що іноді використовують в органічній хімії. Органічні сполуки мають молекулярну будову (тоді як більшість неорганічних сполук – іонну), зв'язки у цих сполуках мають ковалентний характер, а кількість типів зв'язків суттєво обмежена ($\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ тощо).

Завдання. Визначте $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$, якщо стандартна ентальпія переходу $\text{C}_{(\text{граф})} \rightarrow \text{C}_{(\text{г})}$ дорівнює 715 кДж/моль (атомізація графіту), $\Delta H_f^\circ(\text{H}_{(\text{г})}) = 218$ кДж/моль, а енергії зв'язків становлять (кДж/моль): $E_{\text{зв}}(\text{C}-\text{C}) = 347$, $E_{\text{зв}}(\text{C}-\text{H}) = 414$.

Виходячи з визначення ентальпії утворення (див. стор. 10), можна записати рівняння процесу, тепловий ефект якого і становитиме $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$:



Далі розв'язок спирається на визначенні *енергії зв'язку*: це та енергія, що потрібна для розриву 1 моля певного типу зв'язку. У випадку складних молекул під енергією зв'язку розуміють енергію атомізації молекули, тобто енергію руйнування всіх наявних зв'язків. Для молекули C_2H_6 можна записати:



Виразити ΔH_1 через енергії зв'язків можна таким чином:

$$\Delta H_1 = E_{\text{зв}}(C - C) + 6E_{\text{зв}}(C - H).$$

У тексті завдання є згадування про два процеси, які можна записати так:

$$\begin{array}{ll} C_{(\text{граф})} = C_{(r)}, & \Delta H_2 = 715 \\ 1/2H_{2(r)} = H_{(r)}, & \Delta H_3 = 216 \end{array}$$

Лінійною комбінацією трьох вказаних рівнянь одержимо необхідне рівняння:

$$\begin{array}{ll} C_{(\text{граф})} = C_{(r)}, & \times 2 \\ 1/2H_{2(r)} = H_{(r)}, & \times 6 \\ C_2H_6 = 2C_{(r)} + 6H_{(r)}, & \times (-1) \\ \hline 2C_{(\text{граф})} + 3H_{2(r)} = C_2H_{6(r)}, & \Delta H_f^\circ(C_2H_6) = 2\Delta H_2 + 6\Delta H_3 - \Delta H_1 \end{array}$$

Розрахунок дає значення $\Delta H_f^\circ(C_2H_6) = -93$ кДж/моль, тоді як табличне значення становить приблизно -85 . Відносна похибка одержаного результату становить 9 %, що можна вважати прийнятним результатом для використаної простої моделі. Отже, цінність проведеного розрахунку полягає не в одержанні точних значень ентальпій, а лише в оцінці приблизної величини результату шляхом дуже простого розрахунку.

3. Другий закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки встановлює кількісні співвідношення між різними формами енергії (теплотою, роботою тощо) і стверджує, що енергія не з'являється нізвідки. Як було показано, цей закон створює підґрунтя для розрахунку зміни параметрів стану системи після перебігу процесу (на основі закону Гесса). Але цей закон не містить інформації про можливий напрямок довільного перебігу процесу. Дослід вказує на те, що склянка гарячої води на холодному повітрі буде

оохолоджуватися і при цьому енергія води буде передаватися повітрю. Чи можливий зворотний процес, коли склянка гарячої води одержує енергію від холодного повітря без зовнішнього втручання? З точки зору першого закону термодинаміки це не заборонено: єдиною умовою буде рівність кількості теплоти, що втрачається повітрям, кількості одержаної водою теплоти. Насправді ж подібні процеси довільного переходу теплоти від холодного тіла до гарячого у природі не спостерігаються. Що це означає? Лише те, що перший закон термодинаміки не містить інформації про напрямок протікання процесів. Подібна інформація міститься у другому законі термодинаміки.

3.1. Формулювання другого закону термодинаміки

Так само, як і перший закон термодинаміки, другий закон має декілька формулювань. Наведемо лише одне з них: *неможливий процес, єдиним наслідком якого є передача теплоти від холодного тіла до гарячого*. Із другим законом термодинаміки пов'язана поява нової функції стану – ентропії S . Математично ентропію можна визначити двома шляхами, враховуючи мікро- або макростан системи. При цьому макростан – стан системи у термодинамічному розумінні, з певним набором термодинамічних параметрів (T , p , V тощо). Мікростани – можливі розподіли усіх частинок системи за швидкостями (енергіями), що відповідають заданому макростану.

На *мікроскопічному* рівні ентропію визначають рівнянням Больцмана

$$S = k \ln W,$$

де k – стала Больцмана, а W – термодинамічна ймовірність стану або кількість мікростанів, які відповідають одному макростану.

На *макроскопічному* рівні функцію S визначають через рівняння

$$dS = dQ/T.$$

З цього рівняння слідує, що зміна ентропії (dS) пов'язана з потоком теплоти (dQ) у системі.

Фізичний зміст ентропії стає зрозумілим з розгляду її визначень. По-перше, ентропія є мірою неупорядкованості системи, адже теплота Q пов'язана з хаотичним рухом частинок системи. Отже, більші значення ентропії відповідають більшому хаосу (меншій упорядкованості) у системі. По-друге, збільшення ентропії може відбуватися без передачі теплоти за рахунок перемішування речовин. При цьому збільшується величина W завдяки збільшенню доступного простору для розташування певної частинки (рис. 3.1).

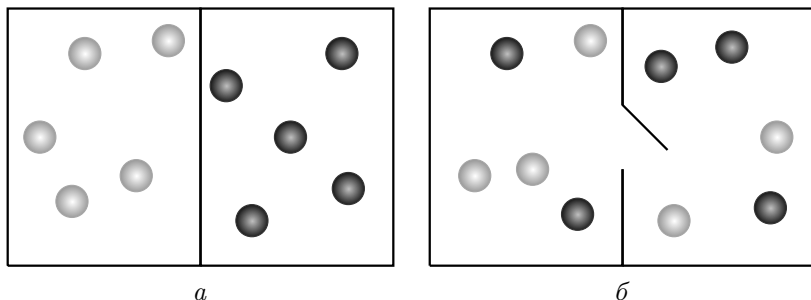


Рисунок 3.1 – Збільшення ентропії за рахунок змішування: a – стан до змішування (S_1), b – стан після змішування (S_2). Завжди $S_2 > S_1$

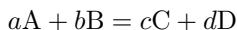
3.2. Розрахунок $\Delta S_{\text{р-ції}}$

Значення стандартних ентропій речовин S_{298}° наведено у довідниках так само, як і стандартні ентальпії їх утворення. Однак, на відміну від $\Delta H_{f,298}^\circ$, стандартні ентропії простих речовин не дорівнюють нулю при 298 К, а також можна визначити абсолютні значення ентропії чистих речовин. Згідно з третім законом термодинаміки, *ентропія рівноважної системи при 0 К дорівнює 0*. Це дає можливість виміряти абсолютні значення ентропії речовин при будь-якій температурі, тому в довідниках наведено саме значення S_{298}° , а не ΔS_{298}° . При цьому S_{298}° для будь-якої речовини завжди позитивна величина і для простих речовин вона не дорівнює нулю. Ентальпія та ентропія різняться також розмірностями:

- ентальпія має розмірність кДж;
- розмірність ентропії – Дж/К.

Спираючись на відому інформацію про рух частинок у різних агрегатних станах речовини, можна спрогнозувати співвідношення між значеннями ентропій твердих речовин (кристалів), рідин та газів. А саме: $S_{\text{г}} \gg S_{\text{р}} > S_{\text{к}}$. Це припущення підтверджується аналізом значень стандартних ентропій однотипних молекул. Молекули CO_2 і SiO_2 мають однаковий склад, однак різний агрегатний стан при стандартних умовах. Тому $S^\circ(\text{CO}_{2(\text{г})}) = 213,6$ Дж/К, а $S^\circ(\text{SiO}_{2(\text{к})}) = 42,09$ Дж/К.

Зміну ентропії для будь-якого процесу розраховують аналогічно зміні ентальпії. Тобто для реакції



зміну ентропії $\Delta S_{\text{р-ції}}$ визначають так:

$$\Delta S_{\text{р-ції}}^{\circ} = cS^{\circ}(\text{C}) + dS^{\circ}(\text{D}) - aS^{\circ}(\text{A}) - bS^{\circ}(\text{B}),$$

$$\text{або } \Delta S_{\text{р-ції}}^{\circ} = \sum_{\text{продукти}} n_i S_i^{\circ} - \sum_{\text{вихідні}} n_j S_j^{\circ}. \quad (3.1)$$

Закон Гесса надає можливість відповісти на друге основне питання термодинаміки (див. стор. 4) щодо змін термодинамічних параметрів після проведення процесу. Таким чином, відкритим залишається лише питання щодо можливості перебігу процесу.

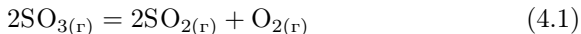
4. Напрямок перебігу процесів

Питання можливості протікання процесу з'являлося у формулюванні другого закону термодинаміки при введенні поняття про ентропію. Отже, експериментально встановлено, що теплота самовільно переходить від нагрітого тіла до холодного, але не навпаки. Більш широке твердження можна сформулювати як *принцип мінімуму енергії*: будь-яка система намагається мінімізувати свою енергію завдяки проведенню певних процесів. Процесом може бути механічне переміщення у полі тяжіння, кристалізація з розчину або хімічна реакція, яка відбувається самовільно. Останній випадок становить найбільший інтерес для хімії, тому розглянемо саме його. Отже, яким є критерій можливості самовільного перебігу хімічної реакції?

В ізольованій системі можливе самовільне протікання лише реакцій, для яких $\Delta S_{\text{р-ції}} > 0$. Тобто в таких системах рушійною силою є тенденція до збільшення хаосу в системі. Найбільш відомою спробою використання сформульованого правила є гіпотеза про теплову смерть Всесвіту. Якщо Всесвіт є найбільшою ізольованою системою, то глобально в ньому відбуваються процеси, що супроводжуються збільшенням ентропії. Через деякий час ентропія досягне свого максимуму, після чого будь-які процеси зупиняться і настане тепла смерть. Очевидно, що гіпотеза повністю спирається на сформульований критерій можливості перебігу процесів в ізольованій системі.

Як видно із формулювання критерію можливості довільного перебігу реакції в ізольованій системі, важливим є не значення $\Delta S_{\text{р-ції}}$, а лише знак цієї величини. Тому для оцінки можливості самовільного перебігу реакції за участю газів можна скористатися підрахунком кількості молів газів серед вихідних речовин та продуктів реакції. Якщо кількість молів газів збільшується, то ентропія системи підвищується

і $\Delta S_{p-цїї} > 0$. Наприклад, для реакції



сумарна кількість молів газів вихідних речовин дорівнює двом, а продуктів реакції – трьом. Це означає, що для реакції розкладу SO_3 зміна ентропії буде позитивною ($\Delta S_{p-цїї} > 0$) і така реакція може відбуватись довільно в ізольованій системі при стандартних умовах.

У загальному випадку $\Delta S_{p-цїї}$ розраховують за формулою (3.1) і після цього оцінюють можливість довільного перебігу реакції в ізольованій системі. Перевіримо зроблену оцінку щодо знака $\Delta S_{p-цїї}$ для реакції (4.1). Табличні значення ентропій учасників реакції є такими:

Речовина	SO_3	SO_2	O_2
S° , Дж/К	256	248	205

Тоді $\Delta S_{p-цїї} = 2S^\circ(\text{SO}_2) + S^\circ(\text{O}_2) - 2S^\circ(\text{SO}_3) = 189$ Дж/К. Отже, розрахунок за табличними значеннями дає той самий результат для знака $\Delta S_{p-цїї}$ і висновок щодо можливості перебігу реакції залишається незмінним: у ізольованій системі ця реакція може відбуватись довільно.

В закритій системі можливе самовільне протікання реакцій, для яких $\Delta H_{p-цїї} < 0$. На відміну від ізольованих систем, рушійною силою є тенденція до утворення більш міцних (стабільних) зв'язків. Ця тенденція є у певному розумінні протилежною тенденції до хаотизації системи, адже зміцнення зв'язків завжди приводить до підвищення впорядкованості структури речовини. $\Delta H_{p-цїї}$ знаходять за допомогою закону Гесса, який був розглянутий раніше (див. 2.2).

Більший практичний інтерес для хімії мають відкриті системи. Критерій можливості самовільного перебігу реакцій в таких системах повинен враховувати обидві тенденції до зменшення повної енергії: ентропійну (хаотизація) та ентальпійну (зміцнення зв'язків). Функція Гіббса (або ізобарно-ізотермічний потенціал) $G = H - TS$ враховує ентальпійний та ентропійний фактори. $\Delta G_{p-цїї}^\circ$ використовують для відкритих систем як критерій можливості довільного перебігу реакції. *За умови $\Delta G_{p-цїї}^\circ < 0$ реакція може відбуватись самовільно у відкритій системі при постійних температурі і тиску.* Розрахувати $\Delta G_{p-цїї}^\circ$ можна двома шляхами. По-перше, можна використати формулу, подібну до (2.3):

$$\Delta G_{p-цїї}^\circ = \sum_{\text{продукти}} n_i \Delta G_{f,i}^\circ - \sum_{\text{вихідні}} n_j \Delta G_{f,j}^\circ. \quad (4.2)$$

Для розрахунків за цією формулою треба використовувати довідникові дані про $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ учасників реакції. Інший шлях – використати попередньо розраховані значення $\Delta H_{p-цїї}^{\circ}$ і $\Delta S_{p-цїї}^{\circ}$:

$$\Delta G_{p-цїї}^{\circ} = \Delta H_{p-цїї}^{\circ} - T\Delta S_{p-цїї}^{\circ}. \quad (4.3)$$

Фізичний зміст $\Delta G_{p-цїї}$ полягає у тому, що різниця між двома формами енергії дає у залишку *максимальну корисну роботу процесу*, або ту енергію, яку можна використати в інших процесах. При цьому енергія у вигляді складника $T\Delta S$ не може бути використана ніяким чином і розсіюється у просторі.

5. Вплив температури на перебіг процесу

Як було зазначено вище, за умови $\Delta G_{p-цїї}^{\circ} > 0$ реакція у відкритій системі за умови $T = \text{const}$ і $p = \text{const}$ самовільно відбуватися не може. Чи можна зміною зовнішніх умов досягти того, щоб реакція змогла відбуватися, тобто змінити знак $\Delta G_{p-цїї}^{\circ}$? Відповідь залежить від того, яким чином пов'язана енергія Гіббса із факторами зовнішнього впливу. З метою спрощення розглянемо лише залежність $\Delta G_{p-цїї}$ від температури.

У першому наближенні функція $\Delta G_{p-цїї}^{\circ} = f(T)$ виглядає як (4.3) і це рівняння відповідає прямолінійній залежності, що узагальнено описується рівнянням $y = ax + b$. Це легко побачити, якщо замінити y на $\Delta G_{p-цїї}^{\circ}$, a – на $-\Delta S_{p-цїї}^{\circ}$, x – на T і b – на $\Delta H_{p-цїї}^{\circ}$. Отже, графік функції $\Delta G_{p-цїї}^{\circ} = f(T)$ є прямою лінією, яка у координатах $T, \Delta G$ може мати декілька орієнтацій (рис. 5.1).

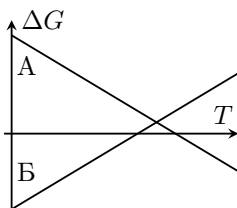


Рисунок 5.1 – Два типи залежності $\Delta G_{p-цїї}^{\circ} = f(T)$:

А – для $\Delta S_{p-цїї}^{\circ} > 0$, Б – для $\Delta S_{p-цїї}^{\circ} < 0$

Дві прямі відрізняються лише нахилом, який у рівнянні прямої визначається коефіцієнтом a , тобто $\Delta S_{p-цїї}^{\circ}$. Якщо $\Delta S_{p-цїї}^{\circ} > 0$, збільшення температури приводить до зменшення значення $\Delta G_{p-цїї}^{\circ}$ (пряма А). У випадку, коли при деякій температурі T_1 $\Delta G_{p-цїї}^{\circ} > 0$ і реакція

самовільно не відбувається, можна вказати деяку температуру $T_2 > T_1$ при якій значення $\Delta G_{\text{р-ції}}^\circ$ стане негативним і за цієї температури реакція зможе відбуватися. Тобто підвищення температури для цього типу залежності $\Delta G_{\text{р-ції}}^\circ = f(T)$ сприяє перебігу реакції. Аналогічним шляхом міркувань для прямої Б можна дійти висновку, що у цьому випадку підвищення температури перешкоджає перебігу реакції через збільшення значення $\Delta G_{\text{р-ції}}^\circ$.

Важливою точкою на графіку є місце перетину прямою вісі T , адже у цій точці значення $\Delta G_{\text{р-ції}}^\circ$ обертається в нуль. Ця точка поділяє пряму на дві області. У тій області температур, де $\Delta G_{\text{р-ції}}^\circ$ менше нуля перебіг реакції можливий, а у іншій області $\Delta G_{\text{р-ції}}^\circ > 0$ і реакція відбуватися самовільно не може. Отже, визначивши точку перетину, а також тип прямої (1 чи 2), можна вказати область температур, за яких реакція може відбуватися самовільно (табл. 5.1). Визначити координати точки перетину легко, адже для неї виконується умова $\Delta G_{\text{р-ції}} = 0$. Тоді з рівняння (4.3) слідує, що

$$T = \frac{\Delta H_{\text{р-ції}}^\circ}{\Delta S_{\text{р-ції}}^\circ}.$$

Температуру, при якій $\Delta G_{\text{р-ції}}^\circ = 0$, називають температурою рівноваги T_p . Як у термодинаміці визначають та описують стан рівноваги буде розглянуто у наступному розділі.

Викладені вище положення узагальнені у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Вплив знаків термодинамічних функцій на можливість довільного перебігу реакції

$\Delta H_{\text{р-ції}}^\circ$	$\Delta S_{\text{р-ції}}^\circ$	$\Delta G_{\text{р-ції}}^\circ$	Можливість перебігу
–	+	–	Реакція відбувається за будь-яких температур
+	–	+	Реакція не протікає ні при яких температурах
–	–	\pm	Реакція самовільно відбувається при $T < T_p$
+	+	\pm	Реакція самовільно відбувається при $T > T_p$

6. Хімічна рівновага

Раніше (див. 1.1) було названо дві ознаки рівноважного стану системи: незмінність у часі параметрів системи та стійкість до зовнішнього впливу. Очевидно, що у стані рівноваги кількості речовин також

залишаються незмінними, адже за умови $\Delta G_{\text{р-ції}}^{\circ} = 0$ пряма і зворотна реакції компенсують одна одну. Для опису стану хімічної рівноваги використовують так звані константи рівноваги, які пов'язані з термодинамічним описом системи, а саме з $\Delta G_{\text{р-ції}}^{\circ}$. Розглянемо, звідки з'являються константи рівноваги.

6.1. Хімічний потенціал і константа рівноваги

З формули (4.2) випливає, що $\Delta G_{\text{р-ції}}^{\circ}$ реакції залежить від складу системи, тобто від природи її компонентів (вихідних речовин та продуктів реакції). Окрім природи компонентів, $\Delta G_{\text{р-ції}}^{\circ}$ залежить також і від їх кількостей. Ця залежність визначається хімічним потенціалом.

Хімічний потенціал – залежність ΔG системи від зміни кількості певного компонента. Запис

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{p, T, \text{склад}=\text{const}}$$

означає, що хімічний потенціал i -го компонента визначається зміною ΔG при зміні кількості цього компонента за умови постійних температури, тиску та кількостей інших компонентів системи. Позначки $\partial \Delta G$ і ∂n_i вказують на дуже малу зміну (за визначенням – нескінченно малу) цих величин при сталості інших параметрів системи.

Який вигляд має залежність μ від вмісту певного компонента? Можна показати, що для ідеального газу, властивості якого не залежать від природи його частинок, залежність буде такою:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln p,$$

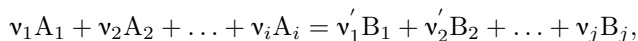
де μ° – хімічний потенціал у стандартних умовах, p – тиск газу в атмосферах. Легко побачити, що при $p = 1$, тобто у стандартних умовах, $\mu = \mu^{\circ}$.

Аналогічну формулу використовують для розведених розчинів, але замість тиску склад визначає концентрація:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln c_i, \quad (6.1)$$

де c_i – молярна концентрація i -го компонента. Із збільшенням концентрацій компонентів точність наведеної формули зменшується і щоб уникнути цього замість концентрацій використовують так звані активності a_i . Така заміна робить формулу точною, але невизначеність переходить у розрахунок активностей. Для спрощення картини будемо вважати, що формула (6.1) прийнятно точна з концентраціями.

Спираючись на поняття про хімічний потенціал, можна стверджувати, що у стані хімічної рівноваги виконується умова $\Delta G_{\text{р-ції}}^{\circ} = 0$, яку тепер для реакції загального вигляду



де ν_i та ν'_j – коефіцієнти у рівнянні реакції запишемо таким чином:

$$\sum_{\text{вихідні}} \nu_i \mu_i = \sum_{\text{продукти}} \nu_j \mu_j, \text{ або}$$

$$\sum_{\text{вихідні}} \nu_i \mu_i^{\circ} + \nu_i RT \ln c_i = \sum_{\text{продукти}} \nu_j \mu_j^{\circ} + \nu_j RT \ln c_j$$

Далі виділяють складові, які не залежать від концентрацій компонентів, у ліву частину рівняння:

$$\frac{\sum \nu_i \mu_i^{\circ} - \sum \nu_j \mu_j^{\circ}}{RT} = \sum \nu_j \ln c_j - \sum \nu_i \ln c_i.$$

При сталості тиску та температури ліва частина є незмінною і являє собою логарифм деякої константи. Праву частину рівняння можна записати як логарифм відношення двох добутків концентрацій – продуктів реакції та вихідних речовин:

$$\ln K_c = \ln \frac{\prod c_j^{\nu_j}}{\prod c_i^{\nu_i}}.$$

Після видалення логарифмів залишається вираз для константи рівноваги:

$$K_c = \frac{\prod c_j^{\nu_j}}{\prod c_i^{\nu_i}}, \text{ або } K_p = \frac{\prod p_j^{\nu_j}}{\prod p_i^{\nu_i}}. \quad (6.2)$$

Константа рівноваги – це число, яке визначає співвідношення вмісту (парціальних тисків або концентрацій) продуктів та вихідних речовин певної реакції. Фізичним змістом константи є міра перетворення вихідних речовин у продукти реакції. Для незворотних реакцій $K = \infty$, тобто чисельник дробу (вміст продуктів) значно перевищує знаменник (вміст вихідних речовин). Для реакцій, які не відбуваються, $K = 0$ і це означає практичну відсутність вмісту продуктів реакції у стані рівноваги.

Зв'язок між константами K_c і K_p можна встановити за допомогою рівняння Менделєєва-Клапейрона, з якого випливає, що $p = cRT$:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n},$$

де Δn – зміна кількостей молей газів у реакції. Для реакцій у розчинах, що відбуваються без виділення газів, $\Delta n = 0$ і відповідно $K_p = K_c$. Звернемо увагу на те, що речовини у кристалічному (твердому) стані не впливають на стан рівноваги і їх концентрації не входять до рівняння (6.2).

Вираз для константи рівноваги, а також визначення хімічного потенціалу дозволяють встановити зв'язок між константою рівноваги та ізобарно-ізотермічним потенціалом:

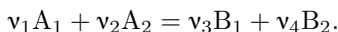
$$\Delta G_{\text{р-ції}}^{\circ} = -RT \ln K_p. \quad (6.3)$$

На практиці значення $\Delta G_{\text{р-ції}}^{\circ}$ використовують для опису можливості перебігу реакції, а константи рівноваги K – для характеристики стану рівноваги і розрахунку рівноважного складу системи.

6.2. Розрахунок рівноважного складу системи

Виходячи з константи рівноваги та вихідних концентрацій речовин, можна обчислити рівноважні концентрації всіх учасників реакції за стандартною схемою.

Припустимо, що деяка реакція відбувається за схемою



Вихідними даними є початкові концентрації речовин A_1 і A_2 , а також константа рівноваги K_c . Завдання полягає у знаходженні рівноважних концентрацій усіх частинок: як продуктів реакції, так і вихідних речовин.

Для розв'язання проблеми використовують подання даних у вигляді такої таблиці:

	Компоненти			
	A_1	A_2	B_1	B_2
$c_{\text{поч}}$	$c_0(A_1)$	$c_0(A_2)$	0	0
$c_{\text{реак}}$	$\nu_1 x$	$\nu_2 x$	–	–
$c_{\text{утв}}$	–	–	$\nu_3 x$	$\nu_4 x$
$c_{\text{рівн}}$	$c_0(A_1) - \nu_1 x$	$c_0(A_2) - \nu_2 x$	$0 + \nu_3 x$	$0 + \nu_4 x$

З урахуванням стехіометричних коефіцієнтів прореагують $\nu_1 x$ і $\nu_2 x$ вихідних речовин, що призведе до утворення $\nu_3 x$ і $\nu_4 x$ продуктів реакції. Якщо тепер визначити x , то рівноважний склад системи буде знайти легко відповідно до останнього рядка таблиці. Для знаходження x використовують вираз константи рівноваги через рівноважні концентрації компонентів. Для наведеної реакції вираз буде таким:

$$K_c = \frac{c_{\text{рівн}}^{\nu_3}(\text{B}_1) c_{\text{рівн}}^{\nu_4}(\text{B}_2)}{c_{\text{рівн}}^{\nu_1}(\text{A}_1) c_{\text{рівн}}^{\nu_2}(\text{A}_2)}.$$

Підстановка дає

$$K_c = \frac{(\nu_3 x)^{\nu_3} (\nu_4 x)^{\nu_4}}{(c_0(\text{A}_1) - \nu_1 x)^{\nu_1} (c_0(\text{A}_2) - \nu_2 x)^{\nu_2}}.$$

Розв'язати одержане рівняння відносно x можна різними способами. Існують online-сервіси, які дозволяють це зробити без зайвих зусиль, наприклад безкоштовний сервіс розробника одного з найпотужніших пакетів символьних розрахунків Wolfram Mathematica: <http://www.wolframalpha.com>. Після визначення x рівноважні концентрації визначають відповідно до останнього рядка таблиці.

6.3. Вплив зовнішніх факторів на стан рівноваги

Хімічна рівновага є динамічним процесом, тому взаємодія між компонентами у системі не зникає, а лише пряма і зворотна реакції компенсують одна одну. Стан хімічної рівноваги найбільш стійкий для заданих зовнішніх умов (P , T) і система може залишатися у ньому без змін нескінченно довго. Зміна зовнішніх умов виводить систему зі стану хімічної рівноваги; при цьому поведінка системи визначається **принципом Ле-Шательє** (1884): якщо система зазнає зовнішнього впливу, рівновага зміщується в напрямку перебігу тієї реакції (прямої чи зворотної), яка зменшує зовнішній вплив. Наслідками принципу Ле-Шательє будуть такі твердження.

1. Підвищення температури зміщує рівновагу у бік перебігу ендотермічної реакції (зниження – у бік екзотермічної реакції).

2. Підвищення тиску зміщує рівновагу в напрямку зменшення кількості газоподібних речовин (у реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ – праворуч).

3. Підвищення концентрації однієї з вихідних речовин зміщує рівновагу в бік утворення продуктів реакції, а зниження концентрації вихідної речовини зміщує рівновагу в бік вихідних речовин. Те ж

стосується і продуктів реакції: підвищення їх концентрації зміщує рівновагу в бік вихідних речовин, а зниження – у бік продуктів реакції.

Математично вплив температури на стан рівноваги можна з'ясувати через диференціювання рівняння (6.3) із заміною ΔG на $\Delta H - T\Delta S$ (рівняння (4.3)):

$$\begin{aligned}\ln K &= -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \\ \frac{\partial \ln K}{\partial T} &= \frac{\Delta H}{RT^2}.\end{aligned}\tag{6.4}$$

Рівняння (6.4) стверджує, що знак похідної $\frac{\partial \ln K}{\partial T}$ визначається тепловим ефектом реакції: якщо $\Delta H > 0$, то збільшення температури призведе до збільшення константи рівноваги і, як наслідок, до зміщення рівноваги в бік продуктів реакції.

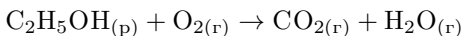
7. Завдання для самостійного виконання

Варіант 1

1. Що ви знаєте про ентальпію як термодинамічну функцію; які її властивості?

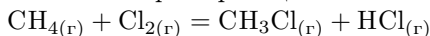
2. Визначте стандартну ентальпію утворення цинк сульфід, якщо при взаємодії 0,25 г цинку з надлишком сірки виділяється 1,6 кДж теплоти.

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:



Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

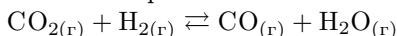
4. Визначте тепловий ефект реакції



якщо відомі теплові ефекти таких реакцій:

Реакція	ΔH° , кДж
$\text{CH}_{4(\text{r})} + 2\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	–892,0
$2\text{CH}_3\text{Cl}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} + 2\text{HCl}_{(\text{r})}$	–1374,0
$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$	–571,7
$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} = 2\text{HCl}_{(\text{r})}$	–185,0

5. При 650°C константа рівноваги системи



дорівнює одиниці. У початковий момент часу концентрації CO_2 і H_2 дорівнюють 0,2 і 0,8 моль/л відповідно. Знайдіть рівноважні концентрації всіх реагентів.

6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробіть висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:

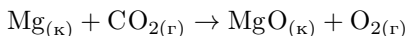


Варіант 2

1. Що характеризує ентропія, як ця функція змінюється з температурою і як залежить ентропія від агрегатного стану речовини?

2. Яка кількість теплоти виділиться при вибуху 1 дм³ водню та 1 дм³ хлору (н. у.), якщо $\Delta H^\circ(\text{HCl}) = -91,8$ кДж/моль?

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:

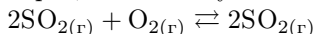


Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. Визначте $\Delta H_f^\circ(\text{ZnSO}_4)$, якщо відомо, що

Реакція	ΔH° , кДж
$2\text{ZnS}_{(\text{к})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{ZnO}_{(\text{к})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$	–890,0
$2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$	–196,6
$\text{ZnSO}_{4(\text{к})} = \text{ZnO}_{(\text{к})} + \text{SO}_{3(\text{г})}$	+234,0

5. Вихідні концентрації SO_2 і O_2 у системі



відповідно дорівнювали 0,03 і 0,015 моль/л. У момент досягнення рівноваги концентрація SO_2 стала 0,01 моль/л. Визначте рівноважні концентрації інших реагентів.

6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробіть висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:

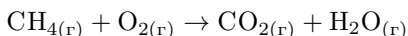


Варіант 3

1. Чим пояснюється можливість протікання ендотермічних реакцій і чому ця можливість збільшується з підвищенням температури?

2. При взаємодії 4,2 г заліза з сіркою виділилось 7,15 кДж теплоти. Знайдіть ентальпію утворення ферум (II) сульфід.

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:

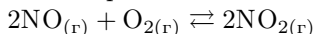


Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. Визначте тепловий ефект реакції перетворення фосфор (III) оксиду в фосфор (V) оксид на підставі таких даних:

Реакція	ΔH° , кДж
$\text{P}_4\text{O}_{6(\text{к})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} = 4\text{H}_3\text{PO}_{3(\text{к})}$	–504,4
$\text{P}_4\text{O}_{10(\text{к})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} = 4\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{к})}$	–454,4
$2\text{H}_3\text{PO}_{3(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{к})}$	–647,0

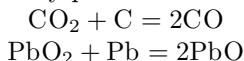
5. При 494°C константа рівноваги системи



дорівнює 2,2. Рівноважні концентрації NO і O_2 відповідно дорівню-

ють 0,020 і 0,030 моль/л. Визначте їх вихідні концентрації, якщо у початковий момент часу NO_2 у системі не було.

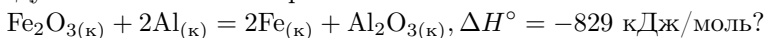
6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробіть висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:



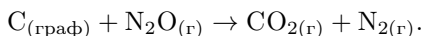
Варіант 4

1. Якими факторами зумовлюється напрямок перебігу хімічного процесу? Який зміст має функція Гіббса?

2. Скільки теплоти виділиться при взаємодії 320 г ферум (III) оксиду з 54 г алюмінію за рівнянням:



3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:

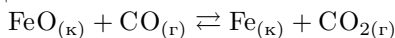


Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. Визначте тепловий ефект реакції $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$, якщо відомі теплові ефекти реакцій:

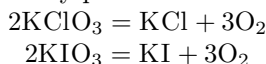
Реакція	ΔH° , кДж
$\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{2(\text{р})}$	-187
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{р})} + \text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-297
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	+44

5. Для реакції



константа рівноваги при 1000°C дорівнює 0,5. Початкові концентрації CO і CO_2 відповідно складали 0,05 і 0,01 моль/л. Знайдіть їх рівноважні концентрації.

6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробіть висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:



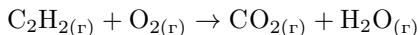
Варіант 5

1. Які реакції називаються екзо- і ендотермічними? Чи може ця ознака бути критерієм довільного перебігу реакції?

2. Розклад $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ при вибуху відбувається за рівнянням $\text{Hg}(\text{ONC})_{2(\text{т})} = \text{Hg}_{(\text{р})} + 2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})}, \Delta H^\circ = -364, 2 \text{ кДж/моль}.$

Визначте сумарний об'єм газів (н. у.) і кількість теплоти, що виділиться при вибуху 1,5 кг $\text{Hg}(\text{ONC})_2$.

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:

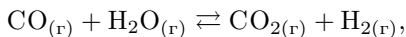


Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. Визначте тепловий ефект реакції $\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$ на підставі таких даних:

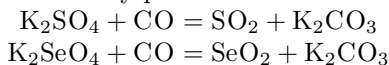
Реакція	ΔH° , кДж
$2\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	–2511,2
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	–929,4
$\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	–241,8

5. Вихідні концентрації CO та водяної пари у реакторі складали по 0,08 моль/л. Визначте рівноважні концентрації CO, H_2O , H_2 у системі



якщо рівноважна концентрація CO_2 дорівнює 0,05 моль/л. Визначте константу рівноваги реакції.

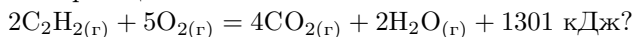
6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробіть висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:



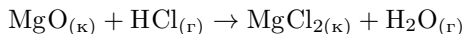
Варіант 6

1. Як змінюється ентропія системи: а) з підвищенням температури; б) у реакціях синтезу; в) у реакціях розкладу?

2. Яка кількість теплоти виділиться при спалюванні ацетилену масою 13 г за реакцією



3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:



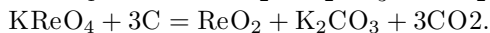
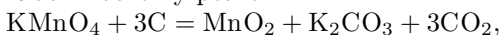
Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. Визначте $\Delta H_f^\circ(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})})$ за допомогою таких даних:

Реакція	ΔH° , кДж
$\text{Mg}_{(\text{к})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{MgO}_{(\text{к})}$	-601,8
$0,5\text{H}_{2(\text{г})} + 0,5\text{N}_{2(\text{г})} + 1,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_{(\text{р-н})}^+ + \text{NO}_{3(\text{р-н})}^-$	-207,5
$\text{MgO}_{(\text{к})} + 2\text{H}_{(\text{р-н})}^+ + 2\text{NO}_{3(\text{р-н})}^- = \text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	291,6
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} = \text{H}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})}$	285,8
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	44,0
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} = \text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$	304,4

5. Константа рівноваги реакції $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ дорівнює 0,1 при 673 К. Рівноважні концентрації компонентів складають (моль/л): $c(\text{H}_2) = 0,6$ і $c(\text{NH}_3) = 0,18$. Визначте початкову і рівноважну концентрації азоту.

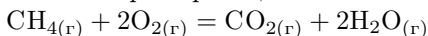
6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробіть висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:



Варіант 7

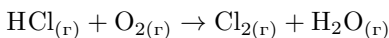
1. Метал розчиняють у кислоті. В якому випадку виділиться більше теплоти: при проведенні реакції у закритій чи у відкритій посудині? Відповідь аргументуйте.

2. Яка кількість теплоти виділиться при спалюванні 4,48 л метану (н. у.), якщо тепловий ефект реакції



дорівнює 879 кДж?

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:



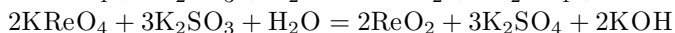
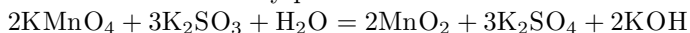
Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. Визначте $\Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})})$ за допомогою таких даних:

Реакція	ΔH° , кДж
$\text{Na}_{(\text{к})} + 0,25\text{O}_{2(\text{г})} = 0,5\text{Na}_2\text{O}_{(\text{к})}$	-209
$\text{SO}_{2(\text{г})} = \text{S}_{(\text{ромб})} + \text{O}_{2(\text{г})}$	+297
$\text{SO}_{3(\text{г})} = \text{SO}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})}$	+98
$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{к})} + \text{SO}_{3(\text{г})} = \text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$	-452
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})}$	+242
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$	-44
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} = \text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{к})} + 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$	+82

5. У стані рівноваги системи $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ реакційна суміш мала об'ємний склад: 22 % CO_2 , 41 % H_2 , 17 % CO , 20 % H_2O . Визначте K_p і K_c для цієї реакції при 1900 К і тиску 98501 Па.

6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробить висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:

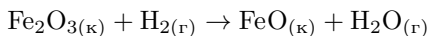


Варіант 8

1. Теплові ефекти реакції нейтралізації хлоридної кислоти гідроксидами літію, натрію і калію практично однакові. Дайте пояснення цьому факту.

2. Визначте кількість теплоти, що виділяється при утворенні 1 кг силіцію за реакцією $\text{SiO}_{2(\text{к})} + 2\text{Mg}_{(\text{к})} = 2\text{MgO}_{(\text{к})} + \text{Si}_{(\text{к})} + 1558$ кДж.

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:

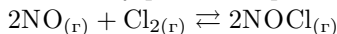


Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. Визначте стандартну ентальпію гідратації (взаємодії з водою) рідкої сульфатної кислоти з утворенням моногідрату:

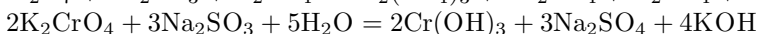
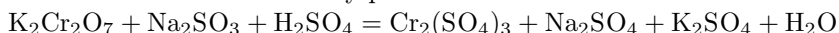
Реакція	ΔH° , кДж
$\text{SO}_{2(\text{г})} = \text{S}_{(\text{ромб})} + \text{O}_{2(\text{г})}$	+297
$\text{SO}_{3(\text{г})} = \text{SO}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})}$	+98
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})}$	+242
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$	-44
$\text{SO}_{3(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} = \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})}$	-130
$2\text{H}_{2(\text{г})} + 2,5\text{O}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{ромб})} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$	-1128

5. Вихідні концентрації NO і Cl_2 дорівнюють 0,5 і 0,3 моль/л відповідно. Визначте константу рівноваги реакції



якщо на момент встановлення рівноваги прореагувало 25 % NO .

6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробить висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:



Варіант 9

1. Які умови в термодинаміці приймаються в якості стандартних? Що таке стандартний стан речовини і стандартна ентальпія утворення речовини (простої та складної)?

2. При взаємодії 5,5 г бору з киснем виділяється 3161,1 кДж теплоти. Визначте ентальпію утворення дибор триоксиду.

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:



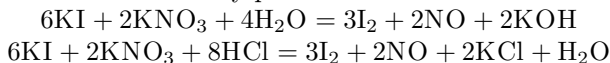
Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. Визначте $\Delta H_f^\circ(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})})$ за допомогою таких даних:

Реакція	ΔH° , кДж
$\text{Mg}_{(\text{к})} + 2\text{H}_{(\text{р-н})}^+ = \text{Mg}_{(\text{р-н})}^{2+} + \text{H}_{2(\text{г})}$	-467,0
$0,5\text{H}_{2(\text{г})} + 0,5\text{N}_{2(\text{г})} + 1,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_{(\text{р-н})}^+ + \text{NO}_{3(\text{р-н})}^-$	-207,5
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} = \text{Mg}_{(\text{р-н})}^{2+} + 2\text{NO}_{3(\text{р-н})}^- + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$	-92,2
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})}$	+242
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$	-44

5. Константа рівноваги реакції $2\text{AB}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{A}_{2(\text{г})} + \text{B}_{2(\text{г})}$ при деякій температурі складає 4. Яким є ступінь термічного розкладу АВ у рівноважному стані за цих умов?

6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробіть висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:

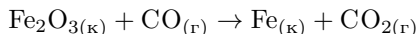


Варіант 10

1. Як можна оцінити можливість перебігу певної хімічної реакції в ізольованій системі без проведення розрахунків?

2. Визначте кількість теплоти, яка виділяється при спаленні 1 м³ (н. у.) генераторного газу складом (% за об'ємом): CO – 26, N₂ – 70, CO₂ – 4. Тепловий ефект реакції $\text{CO}_{(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$ дорівнює 284,9 кДж.

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:



Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено?

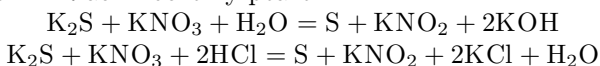
При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. Визначте стандартну ентальпію утворення AgCl виходячи з таких даних:

Реакція	ΔH° , кДж
$\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв})} + 2\text{HCl}_{(\text{г})} = 2\text{AgCl}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$	-326,88
$2\text{Ag}_{(\text{тв})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	-28,88
$0,5\text{H}_{2(\text{г})} + 0,5\text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{HCl}_{(\text{г})}$	-92,00
$\text{H}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$	-285,28

5. Хімічна рівновага газофазної реакції $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ встановилася при концентраціях речовин 1, 2, 3 і 4 моль/л відповідно. У системі збільшили удвічі кількість речовини В. Визначте нові рівноважні концентрації речовин.

6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробіть висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:

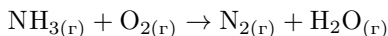


Варіант 11

1. Які особливості існують для термохімічного і термодинамічного запису рівнянь хімічних процесів? З якими функціями стану збігається кількість теплоти процесу при: а) постійному об'ємі; б) постійному тиску?

2. При спалюванні 2 г алюмінію виділяється 61,92 кДж теплоти. Визначте ентальпію утворення алюміній оксиду.

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:



Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. Визначте тепловий ефект реакції $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$, якщо відомі енергії зв'язків (кДж): Н – Н (436), С – С (348), С = С (615), С – Н (416).

5. Парціальний тиск CO_2 після досягнення рівноваги у реакції $\text{C}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})}$ становить 20,26 кПа, загальний тиск газової суміші – 101,3 кПа. Визначте константу рівноваги.

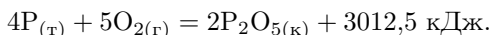
6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробіть висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:



Варіант 12

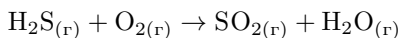
1. Існує твердження: стійкість речовини тим вища, чим нижча ентальпія її утворення. Прокоментуйте цей вислів. Поясніть, чому Al_2S_3 ($\Delta H_f^{\circ} = -724$ кДж/моль) легко реагує з водою, тоді як Bi_2S_3 ($\Delta H_f^{\circ} = -156$ кДж/моль) стійкий по відношенню до води.

2. Термохімічне рівняння реакції спалювання фосфору у кисні має вигляд



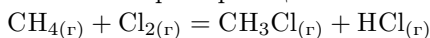
Скільки теплоти виділиться при спалюванні 620 г фосфору?

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:



Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

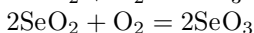
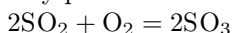
4. Визначте тепловий ефект реакції



якщо відомі енергії зв'язків (кДж): C – H (414), C – Cl (293), Cl – Cl (238), H – H (431), H – Cl (427).

5. Визначте константу рівноваги реакції $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, якщо початкові кількості реагентів були 4,06 моль N_2 і 12,28 моль H_2 , а у момент, коли встановилася рівновага, прореагувало 10 % початкової кількості азоту. Об'єм реактора складає 2,35 л.

6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробіть висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:

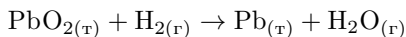


Варіант 13

1. У яких випадках ентальпія утворення простої речовини дорівнює 0, а у яких (наведіть два типи прикладів) – ні.

2. При спалюванні 3 г вуглецю виділяється 98,38 кДж тепла. Визначте, до якого оксиду окиснюється вуглець за даних умов?

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:



Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. Виходячи з енергії зв'язку C = O (640 кДж), енергій атомізації графіту (718 кДж) та кисню (493,6 кДж), визначте стандартну ентальпію утворення оксидів карбону (II) і (IV).

5. Визначте константу рівноваги реакції $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, якщо у реактор об'ємом 10 л введено 0,05 моль N_2 і 0,52 моль H_2 , а у момент, коли встановилася рівновага, утворилося 0,04 моль амоніаку.

6. Визначте ΔG_{298}° (кДж) реакцій та зробіть висновок про наявність окисних властивостей у реагентів:

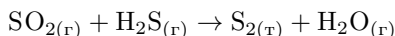


Варіант 14

1. Сформулюйте закон Гесса і наслідки з нього. Проілюструйте закон прикладом реакції за власним вибором.

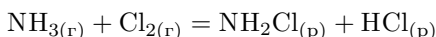
2. Теплота перетворення білого фосфору в червоний становить 16,74 кДж/моль. Скільки теплоти треба витратити на перетворення 217 г червоного фосфору в білий?

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:



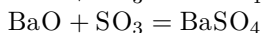
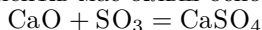
Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. Виходячи з енергії (кДж) зв'язків N – H (391), N – Cl (200), енергії атомізації хлору (243) і HCl (432), визначте зміну ентальпії в реакції



5. Газофазна реакція відбувається за рівнянням $2\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$. Вихідна концентрація речовини А дорівнює 0,2 моль/л, а константа рівноваги складає 0,5. Визначте рівноважні концентрації речовин.

6. На підставі значень ΔG_{298}° (кДж) реакцій визначте, оксид якого з металічних елементів має більш основні властивості:

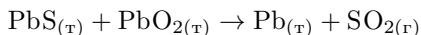


Варіант 15

1. Як модифікується закон Гесса при використанні ентальпій згоряння замість ентальпій утворення?

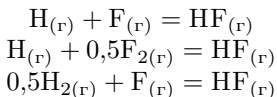
2. При взаємодії 5 г металічного натрію з водою виділяється 40,25 кДж теплоти, а при взаємодії 10 г натрій оксиду з водою виділяється 36,46 кДж теплоти. Визначте $\Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{O})$.

3. Оцініть можливість довільного перебігу процесу за стандартних умов:

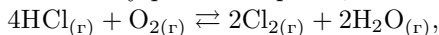


Яким з факторів – ентальпійним чи ентропійним – це зумовлено? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності ΔG реакції від температури та опишіть вплив температури на можливість перебігу реакції.

4. За стандартною ентальпією утворення HF (–268 кДж) і енергіями зв'язку молекул H_2 (432) і F_2 (155 кДж) визначте зміну стандартної ентальпії у процесах:

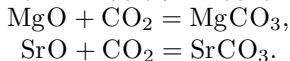


5. Визначте константу рівноваги реакції



якщо початкові кількості вихідних речовин дорівнювали 2,4 і 1,2 моль відповідно, а у стані рівноваги залишилося 0,8 моль гідрогенхлориду. Об'єм реактора дорівнює 4 л.

6. На підставі значень ΔG_{298}° (кДж) реакцій визначте оксид якого з металічних елементів має більш основні властивості:



8. Список літератури

1. Основи загальної хімії : підручник для вищих навчальних закладів / під ред. В. С. Телегус. – Львів : Світ, 2000. – С. 49–60.

2. Карапет'янц М. Х. Общая и неорганическая химия. / М. Х. Карапет'янц, С. И. Дракин. – Изд. 4-е стер. – Москва : Высшая школа, 2000. – С. 172–216.

3. Солдаткіна Л. М. Хімічна термодинаміка в схемах, таблицях, формулах, рисунках: навчально-наочний посібник для студентів вищих навчальних закладів / під ред. В. Ф. Сазонової. – Одеса : «Одеський національний університет», 2012. – С. 10–20, 26–29, 39–47.

Зміст

Вступ	3
1. Основні визначення	4
1.1. Стан системи	5
1.2. Процеси у системі	6
2. Закони термодинаміки	7
2.1. Перший закон термодинаміки	7
2.2. Закон Гесса	10
3. Другий закон термодинаміки	14
3.1. Формулювання другого закону термодинаміки	15
3.2. Розрахунок зміни ентропії в реакції	16
4. Напрямок перебігу процесів	17
5. Вплив температури на перебіг процесу	19
6. Хімічна рівновага	20
6.1. Хімічний потенціал і константа рівноваги	21
6.2. Розрахунок рівноважного складу системи	23
6.3. Вплив зовнішніх факторів на стан рівноваги	24
7. Завдання для самостійного виконання	26
8. Список літератури	36

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до самостійної роботи за темою
«ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА»

для студентів хімічних спеціальностей денної та заочної форм
навчання

Укладачі: ВОЛОБУЄВ Максим Миколайович
ЯРОШОК Тамара Петрівна
ПРОСКУРІНА Валерія Олегівна

Відповідальний за випуск проф. Булавін В.І.

Роботу до друку рекомендував проф. Пітак Я.М.

Редактор Л.А. Пустовойтова

План 2018 р., поз. 78

Підп. до друку 19.03.2019.
Гарнітура Times New Roman.

Видавничий центр НТУ «ХПІ».
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК №5478 від 21.08.2017 р.
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2

Самостійне електронне видання